

文章编号: 1006-9941(2016)11-1084-05

离子液体[BMIM][PF₆]对季戊四醇丙烯酸酯树脂的增塑性能影响

蔡贾林, 史远通, 罗 观, 郑申声

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 利用离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([BMIM][PF₆])作为季戊四醇丙烯酸酯树脂(123 树脂)的增塑剂,研究了[BMIM][PF₆]含量为 0~10%条件下其对 123 树脂增塑性能的影响。分别采用万能试验机和动态力学分析仪(DMA)研究了[BMIM][PF₆]对 123 树脂固化物综合力学性能的影响。结果表明, BMIM][PF₆]能提高 123 树脂预聚体的流动性,效果优于邻苯二甲酸二乙酯(DEP),加入 10%的[BMIM][PF₆]能将 123 树脂预聚体 50 °C 粘度降至 185 mPa·s。[BMIM][PF₆]含量越多 123 树脂固化物的断裂延伸率越大、拉伸强度越小,加入 10%的[BMIM][PF₆]的 123 树脂固化物的断裂延伸率和拉伸强度分别为 14.2% 和 38.2 MPa。123 树脂固化物的玻璃化温度随[BMIM][PF₆]含量增加而降低,韧性随[BMIM][PF₆]含量增加而增加。

关键词: 离子液体; 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([BMIM][PF₆]); 季戊四醇丙烯酸酯树脂; 增塑性能

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.11.009

1 引言

季戊四醇丙烯酸酯树脂(123 树脂)是固体推进剂和高聚物粘结炸药(PBX)中重要的粘结剂^[1-3]。为了改善推进剂或 PBX 的力学性能,降低玻璃化转变温度(T_g),增加其柔韧性并使之易于加工,通常需要在配方中加入功能组分增塑剂^[4]。目前常用的 123 树脂增塑剂为邻苯二甲酸酯类,其具有较好的增塑性能和力学性能^[5-6],但也有一定的生理毒性,所以目前已被欧、美等发达国家禁用或限用^[7-8],因此研发环境友好的 123 树脂增塑剂具有重要意义。

离子液体(ionic liquids, IL)是一类新型的“绿色”化合物。近年,采用离子液体作为高分子增塑剂越来越受到关注,与传统增塑剂相比离子液体具有良好的相容性、热稳定性以及无毒性等优点,可以弥补现有增塑剂的某些缺陷^[9-11]。与邻苯二甲酸酯类增塑剂相比离子液体具有许多独特的优良性能:(1)“绿色、环保”可克服传统邻苯二甲酸酯类增塑剂的“毒性”;(2)具有较高的生成焓,能为推进剂或 PBX 提供

一定能量;(3)通过对阴离子和阳离子的合理搭配,为获得具有特定增塑效果的离子液体提供可能。

本研究借助 COSMO-SAC 模型筛选出了与 123 树脂相容性较好的离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([BMIM][PF₆])^[12-13],分析了[BMIM][PF₆]含量为 0~10%时其对 123 树脂粘度及综合力学性能的影响,研究结果可为固体推进剂或 PBX 用增塑剂的设计提供新思路,并推动环境友好型离子液体增塑剂的广泛应用。

2 实验部分

2.1 原材料

123 树脂,黎明化工研究院生产,预聚体;[BMIM][PF₆],上海成捷离子液体,纯度>99.9%;硫酸二乙酯、邻苯二甲酸二乙酯(DEP),国药试剂,AR 级。

2.2 [BMIM][PF₆]/123 树脂物理共混物的制备

将[BMIM][PF₆]和 123 树脂分别在 80 °C 的旋转蒸发仪中除水 4 h 以上;将除水后的[BMIM][PF₆]和 123 树脂按照不同质量比混合,然后将混合体系充分搅拌和震荡形成均匀性的混合溶液。

2.3 [BMIM][PF₆]/123 树脂胶片的制备

将[BMIM][PF₆]、123 树脂和催化剂混合均匀后在室温、真空度为 92 kPa 环境中静置,除去混合体系中的气泡,然后将混合物在 60 °C 下浇注于模具中,待混合物交联固化后退模得到共混物样品。

收稿日期: 2016-05-09; 修回日期: 2016-07-04

基金项目: 中国工程物理研究院化工材料研究所青年人才基金(QNRC-201305)

作者简介: 蔡贾林(1986-),男,助研,主要从事 PBX 研究。

e-mail: jialin.cai@163.com

通信联系人: 郑申声(1981-),男,工程师,研究方向为含能材料制备及应用。e-mail: zhenss03@163.com

2.4 流变性能测试

DV-III+型旋转粘度计, Brookfield 公司生产, 粘度测量范围为 1~100000 mPa·s, 测试标准为 GB7193.1; 恒温水浴: Thermo 公司生产, 控温精度, 0.01 K。测试时先将样品池加热到所设定的温度, 并开动转子使其在空气中归零, 然后将混合均匀的样品迅速加入到样品池中, 测定给定温度条件下树脂体系的粘度。

2.5 拉伸和压缩力学性能试验

采用 INSTRON-5582 电子万能试验机, 对规格为 Φ 25 mm×65 mm 的哑铃型样品进行拉伸力学性能测试; 对规格为 Φ 20 mm×20 mm 的样品进行压缩力学性能测试。

2.6 动态力学性能试验

采用德国 NETZSCH 公司 DMA 242C 型热机械分析仪进行动态力学性能测试: 试验温度 273~423 K, 升温速率为 1 K·min⁻¹, 测量模式为三点弯曲模式, 样品尺寸为 30 mm×10 mm×1 mm。

3 实验结果与分析

3.1 离子液体增塑剂对 123 树脂流变性能的影响

粘结体系的流变特性对推进剂和 PBX 配方的力学性能和成型性能的影响至关重要^[14], 为了获得与 123 树脂增塑性能良好的离子液体, 本研究借助 COSMO-SAC 模型对与 123 树脂相容性较好的离子液体做了筛选, 其基本原理是根据阴、阳离子的自由搭配生成不同的离子液体, 然后利用离子液体分子表面屏蔽电荷密度计算得到离子液体在 123 树脂中的无限稀释活度因子, 根据无限稀释活度因子初步获得离子液体与 123 树脂的相容性^[12-13]。筛选出的 4 种离子液体为: 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 ([EMIM][PF₆])、1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 ([BMIM][PF₆])、1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 ([OMIM][PF₆])、1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酸亚胺盐 ([BMIM][Tf₂N])。对比研究了 4 种离子液体对混合体系粘度的影响, 表 1 为离子液体含量为 10% 的 123 树脂体系在 50 °C 时的粘度。

表 1 不同离子液体对 123 树脂粘度的影响

Table 1 Effect of different ionic liquids on the viscosity of 123 resin

ILs	[EMIM][PF ₆]	[BMIM][PF ₆]	[OMIM][PF ₆]	[EMIM][Tf ₂ N]
viscosity /mPa·s	210	185	225	305

由表 1 可知, 含 [BMIM][PF₆] 的体系粘度最低, 具有相同阴离子 PF₆⁻ 不同阳离子的 3 种离子液体 [EMIM][PF₆]、[BMIM][PF₆]、[OMIM][PF₆] 的体系粘度接近, 同时含 [BMIM][PF₆] 体系的粘度对明显低于含 [BMIM][Tf₂N] 的体系, 说明 [BMIM][PF₆] 中阴离子对粘度的影响要大于阳离子。

通过实验方法进一步对比了 [BMIM][PF₆] 与传统增塑剂 DEP 对混合体系粘度的影响, 结果如图 1 所示。可见, [BMIM][PF₆] 和 DEP 的加入均能大幅降低 123 树脂的粘度, 并且混合体系的粘度随增塑剂含量增加而下降, 同时在相同的增塑剂含量下 [BMIM][PF₆] 增塑的 123 树脂比 DEP 增塑的 123 树脂的粘度要低, 说明 [BMIM][PF₆] 比传统增塑剂 DEP 更能提高体系的流动性, 可能的原因是: [BMIM][PF₆] 除了传统增塑剂增大分子间的距离、减弱分子间的次价键之外, 还有可能是具有极性的离子与 123 树脂的极性基团作用。这种极性作用进一步削弱了 123 树脂分子间的作用力, 使高分子链的缠结减少, 进一步增加了分子的移动性。此外, 由于 [BMIM][PF₆] 有一定的润滑作用^[15], 促进分子间的相互移动, 从而减小了 123 树脂分子间的摩擦作用, 进一步提高了 123 树脂的流动性。

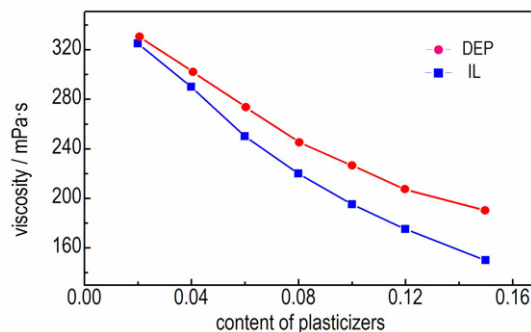


图 1 不同增塑剂含量的 123 树脂粘度曲线

Fig. 1 The viscosity curves of 123 resin with different content of plasticizers

图 2 给出了在催化反应条件下, 混合体系粘度随交联时间增加的变化, 从图 2 中可以看出, 在凝胶点出现以前混合体系的粘度变化缓慢, 凝胶点之后体系的粘度迅速增加, 在相同条件下采用 [BMIM][PF₆] 和 DEP 增塑的 123 树脂体系凝胶点出现时间接近, 说明采用 [BMIM][PF₆] 作为增塑剂不会显著改变 123 树脂体系的凝胶点到达时间。

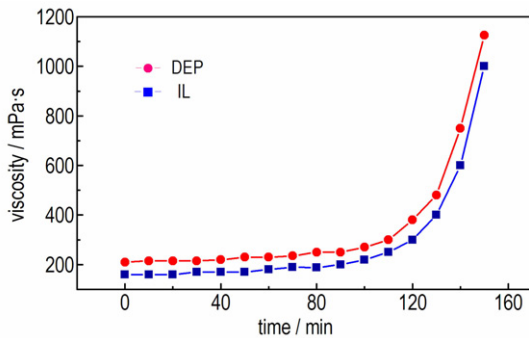


图2 不同增塑剂含量的123树脂固化反应粘度曲线

Fig. 2 The curing reaction viscosity curves of 123 resin with different content of plasticizers

3.2 离子液体增塑剂对123树脂力学性能的影响

表2给出了[BMIM][PF₆]增塑剂含量对123树脂固化物的断裂延伸率(ε_m),拉伸强度(σ_m)的影响。由表2可见,随着[BMIM][PF₆]增塑剂含量的提高,123树脂固化物断裂延伸率逐渐增加,拉伸强度逐渐降低。表2同时给出了DEP增塑的123树脂固化物的力学性能,可见在相同增塑剂含量下采用[BMIM][PF₆]增塑的123树脂的断裂延伸率增加较多,同时拉伸强度降低较少。可能的原因是:[BMIM][PF₆]与123树脂相容性较好,固化物中的有机阳离子与阴离子具有较强的活动能力,可以使应力有效地传递和均匀分散,避免应力集中,从而提高材料的韧性。

表2 不同增塑剂含量下123树脂的力学性能

Table 2 Mechanical property of 123 resin with different content of plasticizers

sample content/%	[EMIM][PF ₆]		DEP	
	σ_m /MPa	ε_m /%	σ_m /MPa	ε_m /%
2	62.9	4.4	59.3	4.1
4	55.2	6.3	52.2	5.8
6	48.7	8.1	40.4	6.1
8	42.2	11.6	37.4	6.7
10	38.2	14.2	35.6	8.2

图3为[BMIM][PF₆]增塑剂与123树脂固化物断裂延伸率的关联,由图3获得的回归方程如下:

$$\varepsilon_m = 1.245x + 1.45 \quad R^2 = 0.9837 \quad (1)$$

式中, x 为混合体系中[BMIM][PF₆]的摩尔含量。

从上述方程可知,123树脂断裂延伸率与[BMIM][PF₆]增塑剂的相对含量具有线性关系,即增塑剂含量增加,123树脂塑性提高,断裂延伸率提高,这也说明了[BMIM][PF₆]对123树脂的增塑性能较好。

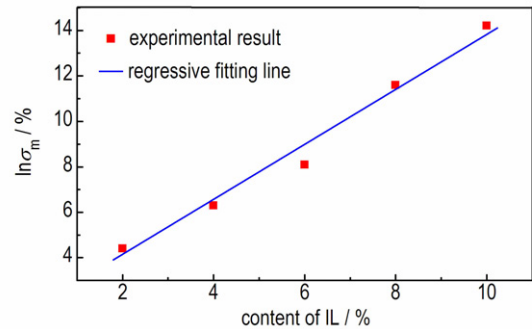


图3 离子液体含量与断裂延伸率的关系

Fig. 3 Relationship between the content of IL and rupture elongation

123树脂的强度与其增塑剂含量密切相关,从表2可见增塑剂含量越低,拉伸强度越大。图4为[BMIM][PF₆]增塑剂与123树脂固化物拉伸强度的关联,从图4获得的回归方程如下:

$$\ln(\sigma_m) = -0.0633x + 4.2645 \quad R^2 = 0.9976 \quad (2)$$

式中, x 为混合体系中[BMIM][PF₆]的摩尔含量。

由式(2)说明,[BMIM][PF₆]增塑剂的含量越高,123树脂的拉伸强度越低。[BMIM][PF₆]阻碍了123树脂固化时交联网状结构的形成,降低了123树脂固化物的交联密度,进而降低了其拉伸强度。

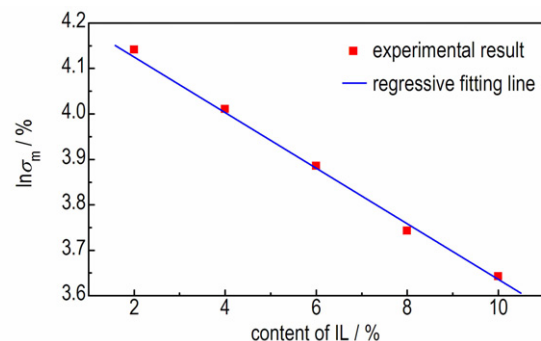


图4 离子液体含量与拉伸强度的关系

Fig. 4 Relationship between the content of IL and tension strength

3.3 离子液体增塑剂对123树脂动态力学性能的影响

用DMA法研究了[BMIM][PF₆]/123树脂共固化物试验的动态力学行为^[16]。图5为不同[BMIM][PF₆]含量下123树脂固化物的损耗角正切($\tan\delta$)随温度变化曲线,可以发现,所有的样品都只有一个松弛峰峰值,说明123树脂固化物只有一个玻璃化温度,同时说明123树脂与[BMIM][PF₆]具有很好的相容性,能形成均相体系^[17]。

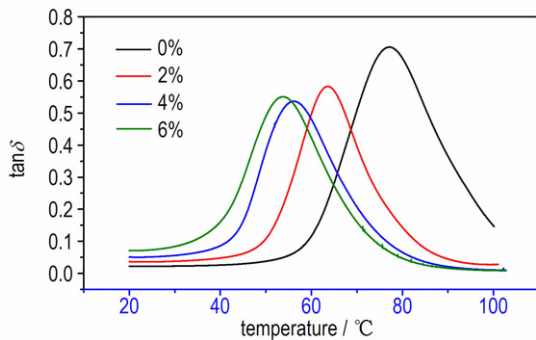


图5 不同离子液体含量的123树脂的tanδ曲线

Fig. 5 tanδ curves of 123 resin with different content of IL

表3给出了样品松弛峰峰温(T_g)和峰值tanδ,可见,样品的松弛峰峰温和峰值均与123树脂中[BMIM][PF₆]的含量直接相关,[BMIM][PF₆]的含量越高样品的松弛峰峰温和峰值都降低,说明[BMIM][PF₆]能增加共混物中链段的活动能力。可能的原因是:[BMIM][PF₆]的加入提高了体系链段运动能力越强,所以克服高分子热运动所需要的位垒越低,即松弛峰峰温向低温区移动。另外由于[BMIM][PF₆]的加入降低了高聚物分子之间的摩擦效应,因此材料的松弛峰峰值降低。

储能模量能反应材料抗变形能力的大小,模量越高,材料越不容易变形,表示材料刚度越大^[18],不同[BMIM][PF₆]含量下123树脂储能模量随温度变化的情况如图6所示,可以看出在到达玻璃化温度之前,

表3 不同增塑剂含量下123树脂松弛峰峰温(T_g)和峰值tanδ

Table 3 The peak temperatures and magnitudes of tanδ for 123 resin with different content of plasticizers

sample	IL/%	T_g /°C	tanδ
123 resin-1	2	65	0.64
123 resin-2	4	57	0.57
123 resin-3	6	52	0.55

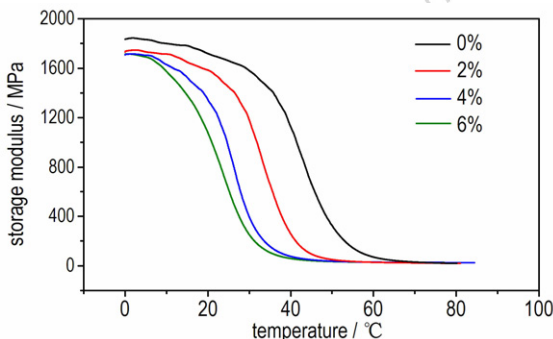


图6 不同离子液体含量的123树脂的储能模量曲线

Fig. 6 Storage modulus curves of 123 resin with different content of IL

增塑剂含量越多储能模量越小,表明树脂固化后的刚度越低,同时受温度冲击时产生的热应力越小。可能原因是离子液体增塑剂阻碍了123树脂固化过程中网状结构的形成,增塑剂含量越多,树脂形成的交联密度越低,链段的自由活动空间越大,树脂越软,韧性越强。

4 结论

采用离子液体[BMIM][PF₆]作为123树脂的增塑剂,在[BMIM][PF₆]增塑剂含量为0~10%条件下开展了其对123树脂流变特性及综合力学性能的影响研究,得出以下结论。

(1) [BMIM][PF₆]能显著降低123树脂的粘度,加入10%的[BMIM][PF₆]能将123树脂预聚体50°C粘度降至185 mPa·s。

(2) [BMIM][PF₆]不会显著改变123树脂体系固化时的凝胶点到达时间。

(3) [BMIM][PF₆]含量越多123树脂固化物的断裂延伸率越大、拉伸强度越小,相比DEP,在相同含量的增塑剂下123树脂固化物的断裂延伸率增加较多同时拉伸强度降低较少。

(4) 123树脂固化物的玻璃化温度随[BMIM][PF₆]含量增加而降低。

参考文献:

- [1] 于剑昆. 123树脂的合成、改性及在推进剂和炸药中的应用[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2011, 9(1): 31-39.
YU Jian-kun. The synthesis, modifying and application in explosives and propellants of 123-resin [J]. *Propellants and Macromolecule Materials*, 2011, 9(1): 31-39.
- [2] 汤业朋, 董海山, 陈淼鸿. RM-123型挤注炸药[J]. 爆炸与冲击, 1981(2): 110-112.
TANG Ye-peng, DONG Hai-shan, CHEN Miao-hong. RM-123 extrusion explosives [J]. *Explosion and Shock Waves*, 1981(2): 110-112.
- [3] 蔡贾林, 高登攀, 郑申声, 等. 季戊四醇丙烯酸树脂固化动力学及流变特性研究[J]. 含能材料, 2015, 23(6): 558-562.
CAI Jia-lin, GAO Deng-pan, ZHEN Shen-sheng, et al. Study on the curing kinetics and rheology property of acrolein-pentaerythritol resin system [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(6): 558-562.
- [4] 任务正, 王泽山, 杨红梅. 火炸药理论和实践[M]. 北京: 中国北方化学工业总公司, 2001: 594-595.
REN Wu-zheng, WANG Ze-shan, YANG Hong-mei. Theory and Practice of Explosive [M]. Beijing: China North Chemical Industries Corp., 2001: 594-595.
- [5] Kutsenko N I, Pertsov L D, Kalinkin S F, et al. Synthesis of diallyldiene pentaerythritol [J]. *Plast Massy*, 1967(2): 47-48.
- [6] 古忠云, 袁昭慧, 李尚斌. 丁羟胶性能及其改性研究[J]. 火炸药学报, 2002(3): 56-57.

- GU Zhong-yun, YUAN Zhao-hui, LI Shang-bin. Study on the properties and improvement of HTPB[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2002(3): 56-57.
- [7] Dees J H, Gazouli M, Papadopoulos V. Effect of monoethyl hexylphthalate on MA-10 Leydig tumor cells[J]. *Reproductive Toxicology*, 2001, 15(2): 171-187.
- [8] Melnick R L. Is peroxisome proliferation an obligatory precursor step in the carcinogenicity of Di (2-ethylhexyl) phthalate DEHP [J]. *Environment Health Perspective*, 2001, 109(5): 437-442.
- [9] Rogers R D, Voth G A. Ionic Liquids[J]. *Accounts of Chemical Research*. 2007, 40(11): 1077-1078.
- [10] Plechkova N V, Seddon K R. Application of ionic liquids in the chemical industry[J]. *Chemical Society Reviews*, 2008, 37(1): 123-150.
- [11] Dyson P J, Geldbach T J. Application of ionic liquids in synthesis and catalysis[J]. *Electrochemistry Society Interface*, 2007, 16(1): 50-53.
- [12] Mullins E, Oldland R, Liu Y A, et al. Sigma-profile database for using COSMO-Based thermodynamic methods[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(12): 4389-4415.
- [13] Lin S T, Sandler S I. A priori phase equilibrium prediction from a segment contribution solvation model[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41(5): 899-913.
- [14] 唐汉祥, 刘秀兰, 吴倩. 推进剂药浆流平性研究[J]. *推进技术*, 2000, 21(3): 79-82.
- TANG Han-xiang, LIU Xiu-lan, WU Qian. Leveling properties of the composite solid propellants slurry[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2000, 21(3): 79-82.
- [15] Weyershausen B, Lehmann K. Industrial application of ionic liquids as process aid[J]. *Green Chemistry*, 2005, 7(7): 283-287.
- [16] ASTM D4065-06. Standard Practice for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: Determination and Report of Procedures [S].
- [17] 赵孝彬, 张小平, 郑剑, 等. 聚合物共混物的相容性及相分离[J]. *高分子通报*, 2001, 4(8): 75-80.
- ZHAO Xiao-bin, ZHANG Xiao-ping, ZHENG Jian, et al. Compatibility and phase separation of polymer blends[J]. *Chinese Polymer Bulletin*, 2001, 4(8): 75-80.
- [18] Liang J Z, Tang C Y, Li R K, et al. A study of the elastic storage moduli of glass bead filled LDPE composites[J]. *Key Engineering Materials*, 1998, 145-149(149): 817-822.

Effect of Ionic Liquid [BMIM][PF₆] on Plasticizing Properties of Acrolein-pentaerythritol Resin

CAI Jia-lin, SHI Yuan-tong, LUO Guan, ZHEN Shen-sheng

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999)

Abstract: Ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([BMIM][PF₆]) was used as a plasticizer of acrolein-pentaerythritol resin (123 resin). The effect of [BMIM][PF₆] content under the condition of 0~10% on the plasticizing properties of 123 resin was studied. The comprehensive mechanical properties of cured 123 resin were studied by an universal testing machine and a dynamic mechanical analyzer (DMA) respectively. Results show that [BMIM][PF₆] can effectively improve the flowability of prepolymer of 123 resin, the effect is better than that of diethyl phthalate (DEP) and addition of 10% [BMIM][PF₆] can make the viscosity of 123 resin prepolymer at 50 °C reduce to 185 mPa·s. The more the [BMIM][PF₆] content, the greater the elongation at break and the lower the tensile strength of 123 resin cured products, and the elongation at break and tensile strength of 123 resin containing 10% [BMIM][PF₆] are 14.2% and 38.2 MPa, respectively. The glass transition temperature decreases and tenacity increases of 123 resin cured products with the increasing of [BMIM][PF₆] content in 123 resin.

Key words: ionic liquid; 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate phosphate([BMIM][PF₆]); pentaerythritol acrolein resin; increasing plastic properties

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.11.009